

А.А. САЛЕЙ, докт. техн. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ, м. Дніпропетровськ,
Л.В. ЗАХАРОВА, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ,
О.Ф. ШЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ,
А.А. СИГУНОВ, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ,
Н.П. ПЕСКОВА, аспірант, *Р.П. ПЕСКОВ*, студент, ГВУЗ УГХТУ

СИНТЕЗ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВЫХ СУЛЬФОФЕРРИТНЫХ КЛИНКЕРОВ И СВОЙСТВА ВЯЖУЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ИХ ПРИМЕНЕНИЕМ

Приведено результати вивчення процесів мінералоутворення, що протікають при синтезі клінкерів в системі $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$. Вивчено кінетику та встановлено послідовність мінералоутворення при синтезі кальцієво-барієвих сульфоферритних клінкерів та можливість сумісного синтезу двохбарієвого фериту та високоосновного сульфофериту кальцію. На основі отриманих клінкерів були отримані в'язучі композиції, які характеризуються відсутністю усадки та розширенням при твердненні.

Приведены результаты изучения процессов минералообразования, которые протекают при синтезе клинкеров в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$. Изучена кинетика и установлена последовательность минералообразования при синтезе кальциево-бариевых сульфогерритных клинкеров и возможность совместимого синтеза двухбариевого феррита и высокоосновного сульфогеррита кальция. На основе полученных клинкеров были получены вяжущие композиции, которые характеризуются отсутствием усадки и расширением при затвердеваемости.

The results of study of processes of mineralogenesis, which flow at the synthesis of clinkers in the system $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$, are resulted. Kinetics is studied and the sequence of mineralogenesis is set at a synthesis calcium-barium sulfoferrite clinkers and possibility of compatible synthesis of twobarium ferrite and high-basic sulfoferrite calcium. On the basis of the received clinkers astringent compositions which are characterized absence of contraction and expansion at a solidifiability were obtained.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых видов цементов специального назначения [1, 2].

Современная наука и техника широко использует источники ионизирующих излучений, поэтому актуальным является создание радиационно-стойких цементов с низкой степенью разупрочнения при повышенных температурах, сульфатостойкостью, отсутствием усадочных деформаций при твердении и др. [3 – 6].

Для сооружения объектов радиационной защиты применяют штучные

стенные материалы с последующим их омоноличиванием цементирующими веществами.

Авторами [7] разработаны составы барийсульфоферритных вяжущих композиций, которые могут быть применены в качестве таких связующих материалов и обладающих повышенным объемным весом, отсутствием усадочных деформаций и расширением при твердении, что позволит получать плотные стыки конструктивных элементов сооружений и повысить их водо- и воздухопроницаемость.

Получение таких вяжущих композиций возможно путем совместного помола портландцементного клинкера, двухбариевого феррита, высокоосновного сульфферрита и гипсового камня.

При этом в исследованиях влияния указанных компонентов на свойства вяжущих применялись отдельно синтезированные двухбариевый феррит и сульфферрит кальция, что с технологической и экономической точки зрения является неэффективным.

Целью данной работы явилось исследование возможности совместного синтеза двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ и изучение последовательности и кинетики процессов минералообразования в указанной системе.

В качестве сырьевых материалов использовались барий и кальций углекислые, оксид железа (III) и кальция сульфат классификации х.ч.

Соотношение указанных материалов было выбрано из расчета получения в конечных продуктах синтеза 50 масс. % высокоосновного сульфферрита кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$) и 50 масс. % двухбариевого феррита ($2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Приготовление сырьевой смеси осуществлялось совместным помолом указанных выше материалов до полного прохода через сито № 0063.

Обжигу в лабораторной силитовой печи в температурном интервале 800 – 1100 °С подвергались образцы в виде таблеток диаметром 0,015 м и высотой 0,012 м.

В исследованиях использовались комплексный термический, химический и рентгенофазовый методы анализа.

Применяя метод неизотермической кинетики [8], была изучена кинетика декарбонизации и рассчитаны ”кажущиеся” энергии активации процесса разложения карбонатного компонента исследуемых материалов.

Составы сырьевых смесей и рассчитанные значения ”кажущихся” энергий активации процесса разложения карбонатного компонента исследуемых материалов приведены в таблице, а результаты термогравиметрического анализа – на рис. 1.

Таблица

Составы сырьевых смесей и значения ”кажущихся” энергий активации процессов термического разложения их карбонатных компонентов

№ состава	Составы сырьевых смесей, масс. %				Продукты обжига	E _a , кДж/моль
	CaCO ₃	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄		
1	0,4	35,2	30,5	13,9	50 мас.% 2BaO·Fe ₂ O ₃ ; 50 мас.% 2CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄	137,1
2	100,0	–	–	–	CaO	161,6
3	55,6	–	44,4	–	2CaO·Fe ₂ O ₃	143,7
4	–	71,2	28,8	–	2BaO·Fe ₂ O ₃	166,5

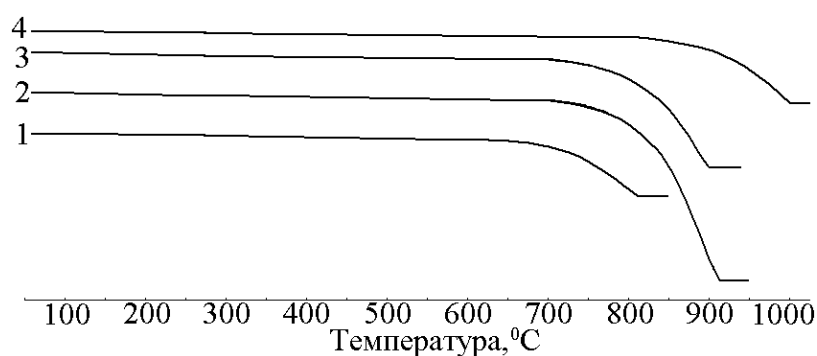


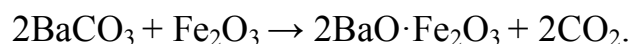
Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа сырьевых смесей (номера соответствуют составам в табл. 1)

Результаты расчетов показывают, что энергия активации процесса термического разложения карбонатных компонентов в сырьевых смесях, рассчитанных на получение двухкальциевого и двухбариевого ферритов меньше, чем карбоната кальция.

На наш взгляд, снижение энергии активации при синтезе двухкальциевого феррита по сравнению с карбонатом кальция объясняется тем, что одновременно с эндотермической реакцией разложения карбоната кальция протекает экзотермическая реакция образования феррита кальция, эффект от которых и проявляется в снижении суммарной энергии активации.

В случае же с дибариевым ферритом эффект снижения энергии активации процесса декарбонизации носит иной характер.

Несмотря на то, что карбонат бария в исследуемом температурном интервале практически не разлагается, комплексный термический анализ сырьевой смеси, состав которой обеспечивал получение указанного минерала, показал отсутствие потерь при прокаливании при 1000 °С, что свидетельствует о каталитическом действии оксида железа (III) на процесс разложения карбоната бария с непосредственным их взаимодействием по следующему суммарному уравнению реакции:



Декарбонизация сырьевой смеси на получение в равных количествах в продуктах синтеза двухбариевого феррита и высокоосновного сульфоферрита кальция начинается уже при 610 °С, а заканчивается при 810 °С.

Энергия активации процесса декарбонизации указанного состава составила 137,1 кДж/моль, что ниже, чем для смесей, рассчитанных на получение $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, а также CaCO_3 .

Кинетика минералообразования изучалась путем определения в продуктах обжига свободного оксида кальция этилово-глицератным способом [9] при 900, 1000 и 1100 °С и изотермической выдержке 15, 30 и 60 мин.

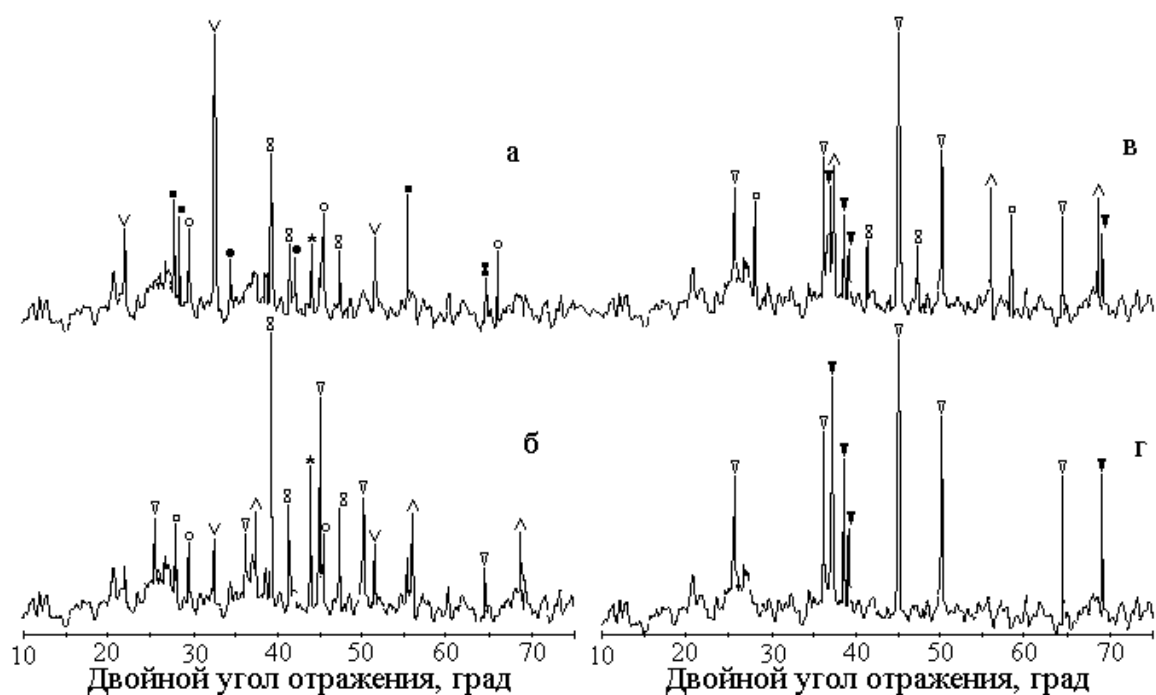
С целью стабилизации образовавшегося в результате обжига высокоосновного сульфоферрита кальция обожженные образцы подвергались резкому охлаждению на воздухе.

В зависимости от стадии, лимитирующей скорость реакции, кинетика взаимодействия твердых веществ описывается разными видами кинетических уравнений [10].

Анализ зависимостей скорости реакции от времени показал, что кинетика процесса синтеза кальциево-бариевого сульфоферритного клинкера удовлетворительно описывается уравнением Таммана-Фишбека, что характерно для переходной области, где скорость процесса лимитируется диффузией, образованием зародышей новой фазы, собственно химическим взаимодействием и др.

Последовательность минералообразования изучалась с применением рентгенофазового анализа продуктов обжига сырьевой смеси при температуре 800 – 1100 °С, состав которой обеспечивал получение в равных количествах двухбариевого феррита и высокоосновного сульфоферрита кальция (рис. 2).

Установлено, что первично образующимися минералами в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ является монокальциевый и монобариевый феррит. По мере повышения температуры до 900°C интенсивность линий, характерных для $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ увеличивается, а $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ уменьшается вследствие образования $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.



● – CaCO_3 ; ■ – BaCO_3 ; * – CaO ; ○ – CaSO_4 ; ▣ – Fe_2O_3 ; ☒ – $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; ∇ – $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$;
 □ – $3\text{CaO}\cdot3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$; ▲ – $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; ▽ – $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; ▼ – $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$;

Рис. 2. Дифрактограммы кальцево-бариевого сульфферритного клинкера, полученного обжигом изотермической выдержкой 60 мин при температурах, $^\circ\text{C}$:
 а – 800 ; б – 900 ; в – 1000 ; г – 1100 .

При температуре 1000°C интенсивность дифракционных максимумов $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ возрастает, появляются линии $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. В результате взаимодействия монокальциевого феррита с сульфатом кальция образуется низкоосновный сульфферрит кальция $3\text{CaO}\cdot3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$.

Высокоосновный сульфферрит кальция $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ начинает появляться при 1000°C и его количество растет по мере увеличения температуры и времени изотермической выдержки.

Продукты обжига, полученные при 1100°C с изотермической выдержкой 60 мин представлены в основном высокоосновным сульфферритом кальция и двухбариевым ферритом.

Таким образом, в результате исследований процессов минералообразования в системе $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ установлено, что скорость взаимодействия оксидов данной системы лимитируется параллельно протекающими процессами, характерными для переходной области, и удовлетворительно описываются уравнением Таммана-Фишбека.

Установленная последовательность минералообразования согласуется с термодинамическими исследованиями в данной системе.

Полученные результаты кинетических исследований процессов минералообразования в указанной системе свидетельствуют о сосуществовании в конечных продуктах обжига двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция, синтез которых завершается при 1100 °С и изотермической выдержке 60 мин.

Полученные клинкера были испытаны в составе композиций, включающих портландцементный клинкер и гипсовый камень.

Результаты испытаний показали, что в зависимости от соотношения указанных материалов возможно получение вяжущих с линейным расширением при твердении от 0,05 до 0,83 % при прочности от 72 до 45 МПа соответственно.

Список литературы: 1. Рояк С.М. Специальные цементы: учебное пособие для вузов / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с. 2. Кузнецова Т.В. Специальные цементы: учебное пособие для вузов / [Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин и др.]. – С.-Пб.: Стройиздат С.-Пб., 1997. – 314 с. 3. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ “ХПИ”, 2006. – 279 с. 4. Романова В.В. Специальные вяжущие на основе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Романова, В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 66 – 69. 5. Шабанова Г.Н. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, В.В. Тараненкова // Сб. научн. трудов ОАО “УкрНИИ Огнеупоров им. А.С. Бережного”. – 2004. – № 104. – С. 100 – 106. 6. Дейнека В.В. Оценка температур и составов эвтектик в области $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 41. – С. 117 – 122. 7. Салей А.А. Физико-механические свойства барийсульфферритных вяжущих композиций / А.А. Салей, А.А. Сигунов, Н.П. Пескова // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 10. – С. 137 – 139. 8. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с. 9. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов: учебное пособие / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 10. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для хим.-технол. спец. вузов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.

Поступила в редколлегию 20.09.10